CHEMIA
CZASOPISMO TECHNICZNE
TECHNICAL TRANSACTIONS
CHEMISTRY
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
1-Ch/2009
ZESZYT 4
ROK 106
ISSUE 4
YEAR 106

HENRYK PAWLIK, ALEKSANDER PROCIAK, JAN PIELICHOWSKI*

SYNTEZA POLIOLI Z OLEJU PALMOWEGO PRZEZNACZONYCH DO OTRZYMYWANIA ELASTYCZNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH

SYNTHESIS OF POLYOLS FROM PALM OIL INTENDED FOR OBTAINING ELASTIC POLYURETHANE FOAMS

Streszczenie

W artykule przedstawiono sposoby chemicznej modyfikacji oleju palmowego z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego. Olej palmowy utleniano, stosując różne ilości nadtlenku wodoru jako czynnika utleniającego, a następnie przekształcono w poliole, używając glikolu dietylenowego w celu otwarcia pierścieni oksiranowych. W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano poliole o zróżnicowanej wartości liczb hydroksylowych. Zawartość grup hydroksylowych w poliolu można zaplanować już na etapie utleniania oleju przez zapewnienie odpowiednich warunków prowadzenia reakcji.

Słowa kluczowe: *olej palmowy*, *poliole*, *pianki poliuretanowe*, *promieniowanie mikrofalowe*, *epoksydowany olej palmowy*

Abstract

Metods of chemical modification of palm oil under microwave irradiation are presented in the article. Palm oil was oxidized with different amounts of hydrogen peroxide as an oxidising agent, and then converted into polyols using diethyleneglycol in order to open oxirane rings. Polyols with different hydroxyl values were obtained as the result of the experiments. The content of hydroxyl groups in polyol can be planed choosing appropriate conditions of the reactions.

Keywords: *palm oil*, *polyols*, *polyurethane foams*, *microwave irradiation*, *epoxidized palm oil*

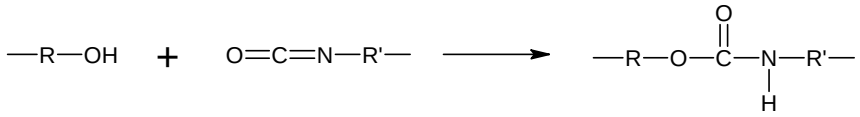
* Mgr Henryk Pawlik, dr inż. Aleksander Prociak, prof. dr hab. inż. Jan Pielichowski, Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. Wstęp

Poliuretany należą do materiałów polimerowych, które w zależności od użytych monomerów mogą być twarde i sztywne, miękkie i elastyczne bądź też wiskoelastyczne [1]. Ponadto spienione poliuretany wykazują doskonałe właściwości termoizolacyjne [1–3]. Ze względu na zakres swoich właściwości znalazły szerokie zastosowanie w budownictwie, motoryzacji, chłodnictwie, medycynie oraz wielu innych gałęziach przemysłu i życia codziennego [1, 2, 4, 5].

Tak różnorodne właściwości materiałów poliuretanowych wynikają z możliwości stosowania składników poliolowych o zróżnicowanej budowie. Poliole to polimeryczne związki mające w swojej budowie grupy hydroksylowe, które w wyniku reakcji z grupami izocyjanianowymi tworzą wiązania uretanowe (rys. 1).



Rys. 1. Reakcja tworzenia wiązania uretanowego

Fig. 1. Formation of urethane bond

Obecnie stosowane poliole mają masę cząsteczkową w zakresie 200–8000 g/mol oraz zawierają od 2 do 8 grup hydroksylowych w cząsteczce. Mają budowę alifatyczną, cykliczną lub mogą zawierać ugrupowania aromatyczne, jak również heterocykliczne [6].

Do niedawna do otrzymywania poliuretanów stosowano głównie poliole pochodzenia petrochemicznego. Ciągle wzrastające ceny materiałów kopalnych, wizja ich wyczerpania oraz konieczność stosowania materiałów biodegradowalnych i odnawialnych spowodowały rozwój prac nad pozyskiwaniem polioli z materiałów tanich i przyjaznych dla środowiska, takich jak oleje roślinne [7, 8].

Prace nad wykorzystaniem olejów roślinnych do syntezy polioli są prowadzone z powodzeniem od wielu lat. Dotyczą przede wszystkim olejów: sojowego, rzepakowego, słonecznikowego oraz rycynowego. W literaturze przedmiotu jest niewiele informacji na temat aplikacji pochodnych oleju palmowego do otrzymywania materiałów polimerowych, chociaż wielkość światowej produkcji plasuje go na drugim miejscu, tuż za olejem sojowym [6, 8].

Poliole są syntezowane z olejów roślinnych głównie przez [6, 8–10]:
- hydroformylowanie i redukcję grup aldehydowych,
- epoksydację, a następnie otwarcie pierścieni oksiranowych,
- ozonolizę i uwodornienie,
- transestryfikację,
- mikrobiologiczną konwersję.

Niniejszy artykuł jest kontynuacją badań prowadzonych w Katedrze Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych nad modyfikacją olejów roślinnych z przeznaczeniem do wytwarzania pianek poliuretanowych [11–14]. W poprzednich latach przedmiotem badań były modyfikacje olejów: rzepakowego, sojowego, słonecznikowego i lnianego [15–17].

W prezentowanym artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących syntezy polioli z oleju palmowego. Olej palmowy charakteryzuje się małą zawartością wiązań nienasyco-

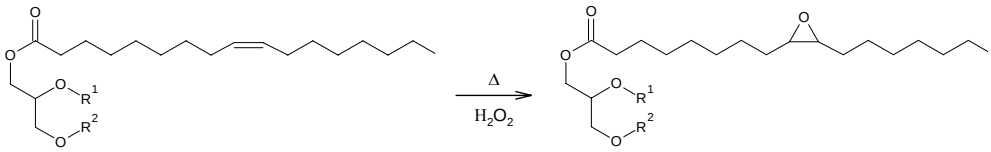
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

nych, co pozwala na otrzymanie polioli o liczbach hydroksylowych poniżej 200 mg KOH/g. Na podstawie doniesień zawartych w literaturze przedmiotu można przypuszczać, że takie produkty znajdą zastosowanie jako komponenty wyjściowe do otrzymywania pianek elastycznych [18].

2. Przeprowadzone badania

Wyjściowym substratem do syntezy polioli był handlowo dostępny olej palmowy. Na podstawie wcześniej prowadzonych doświadczeń nad modyfikacją olejów roślinnych [15–17] oraz dostępnych danych zamieszczonych w literaturze przedmiotu [19] przeprowadzono syntezę polioli o różnej zawartości grup hydroksylowych. Syntezę prowadzono metoda dwuetapową. W pierwszym etapie wiązania podwójne znajdujące się w nienasyconych kwasach tłuszczowych triglicerydów poddano utlenieniu. Czynnikiem utleniającym był nadkwas octowy powstający *in situ* w wyniku działania nadtlenku wodoru na kwas octowy w obecności kwasu siarkowego. W celu ułatwienia mieszania olej rozpuszczono w toluenie.

W wyniku przeprowadzonej reakcji utleniania (rys. 2) otrzymano olej epoksydowany, z którego następnie wodą odmyto kwasy oraz oddestylowano toluen.

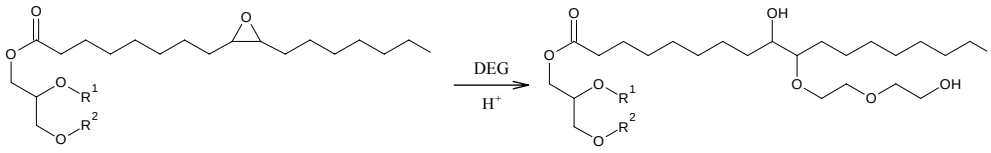


Rys. 2. Utlenianie oleju palmowego za pomocą nadtlenku wodoru. R^1 i R^2 – reszty kwasów: oleinowego lub linolenowego lub linolowego lub palmitynowego lub stearynowego

Fig. 2. Oxidation of palm oil using hydrogen peroxide. R^1 and R^2 – the rest of fatty acids: oleic or linolenic or linoleic or palmitic and stearic

Otrzymano produkty w postaci stałego, białego ciała o temperaturze topnienia 35–51°C.

Drugi etap syntezy polegał na otwarciu pierścieni oksiranowych w epoksydowanych olejach palmowych. W wyniku działania czynnika otwierającego pierścienie w postaci glikolu dietylenowego (rys. 3) w obecności kwasu siarkowego uzyskano poliole z oleju palmowego. Ze względów ekonomicznych i technologicznych reakcja była prowadzona w reaktorze mikrofalowym w temperaturze 102–106°C. Prowadzenie reakcji w polu promieniowania mikrofalowego pozwala skrócić czas reakcji w porównaniu z konwencjonalną metodą ogrzewania.



Rys. 3. Otwarcie oksiranowych pierścieni epoksydowanego oleju palmowego. R^1 i R^2 – reszty kwasów: oleinowego lub linolenowego lub linolowego lub palmitynowego lub stearynowego

Fig. 3. Oxirane rings opening in epoxidized palm oil. R^1 and R^2 – the rest of fatty acids: oleic or linolenic or linoleic or palmitic and stearic

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Otrzymano produkty w postaci słomkowo-żółtego ciała stałego o temperaturze topnienia 29–46°C.

Korzystając z przedstawionej dwuetapowej metody syntezy, poliole o pożądanych wartościach liczby hydroksylowej można pozyskać różnymi sposobami. Mianowicie: otwierając określoną liczbę grup epoksydowych, działając obliczoną ilością czynnika otwierającego na całkowicie utleniony olej bądź też utleniając odpowiednią ilość wiązań podwójnych, a następnie całkowicie otwierając pierścienie oksiranowe. W przedstawionych badaniach zastosowano to drugie rozwiązanie, w którym otwierano wszystkie pierścienie oksiranowe oleju epoksydowanego.

3. Dyskusja wyników

W celu potwierdzenia zachodzących reakcji dokonano analizy takich parametrów, jak: liczba jodowa (oznaczenie na podstawie normy PN-87/C-04281), liczba epoksydowa (oznaczenie na podstawie normy PN-87/C-89085/13), liczba hydroksylowa (oznaczenie na podstawie normy PN-93/C-89052/03) oraz wykonano widma w podczerwieni. W tabeli 1 przedstawiono dane dotyczące oznaczeń otrzymanych olejów epoksydowanych. Zróżnicowany stopień epoksydacji olejów uzyskano, stosując różne ilości czynnika utleniającego i kwasów. Natomiast w tabeli 2 zaprezentowano wyniki badań polioli powstałych po otwarciu odpowiednich epoksydowanych pochodnych.

Wartości otrzymanych liczb hydroksylowych są nieco mniejsze od przewidywanych, określonych w wyniku obliczeń teoretycznych. Zaistniałe różnice są efektem reakcji oligomeryzacji, których zajście potwierdzają wyniki badań rozkładu mas cząsteczkowych wykonanych dla innych olejów [6, 8].

Tabela 1

Właściwości oleju palmowego oraz jego epoksydowanych pochodnych

Próbka	Czas [h]	LEP [mol/100 g]	LI [g I_2/100 g]
Olej palmowy	0	0	54
Epoksydowany olej 1	6	0,176	1,6
Epoksydowany olej 2	6	0,126	17,4
Epoksydowany olej 3	6	0,069	33,7

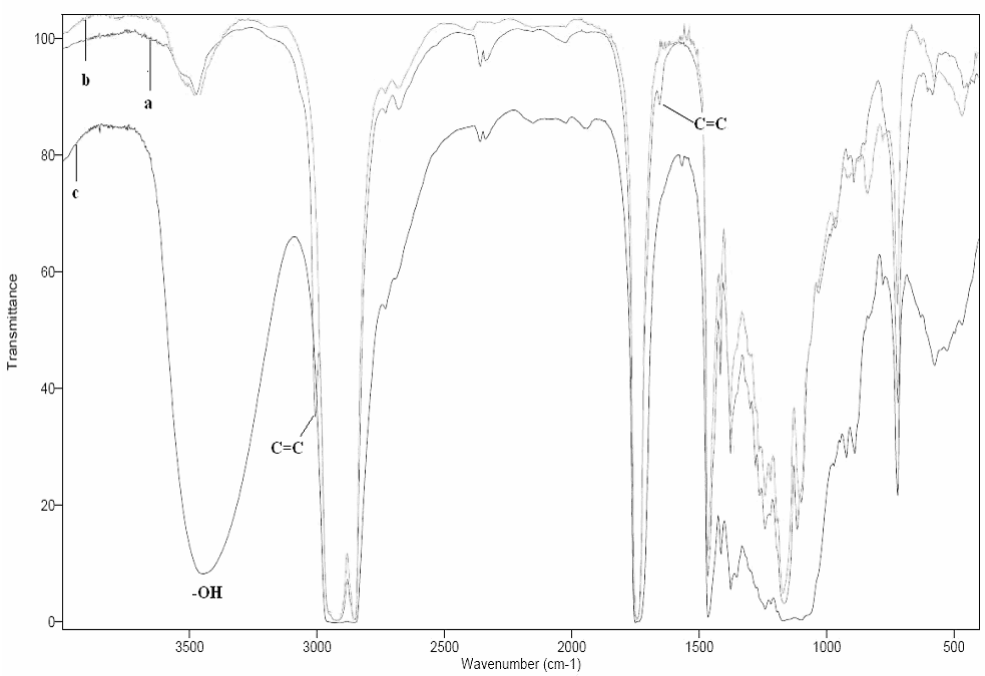
Tabela 2

Właściwości polioli otrzymanych na bazie oleju palmowego

Próbka	LOH teoretyczne [mg KOH/g]	LOH [mg KOH/g]	LEP [mol/100 g]
Poliol 1	196,9	166	0
Poliol 2	141,4	133	0
Poliol 3	77,4	77	0

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Zamieszczone zestawienie widm wyjściowego oleju palmowego, epoksydowanego oleju oraz poliolu 1 (rys. 4) obrazuje zmiany intensywności pasm charakterystycznych dla poszczególnych grup funkcyjnych w wyniku przeprowadzenia kolejnych etapów syntezy.



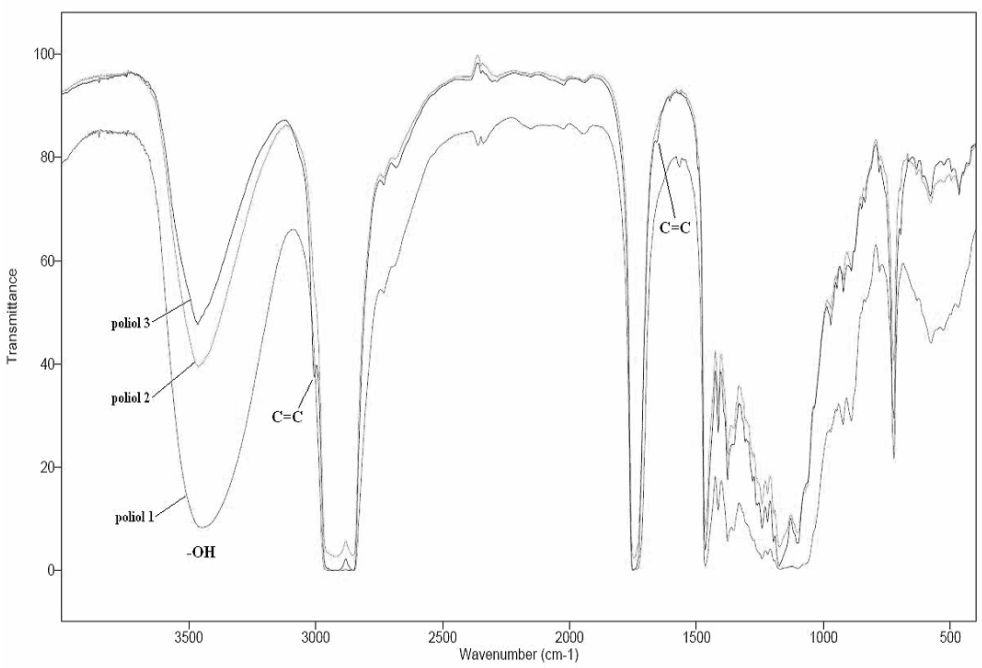
Rys. 4. Porównanie widm IR: a) oleju palmowego, b) epoksydowanego oleju 1, c) poliolu 1

Fig. 4. The IR spectra of: a) palm oil, b) epoxidised oil 1, c) poliol 1

Na widmie wyjściowym oleju palmowego (linia oznaczona jako „a" na rys. 4) widoczne są m.in. pasma odpowiadające drganiom wiązań nienasyconych przy 1656 cm^{-1} (C=C) oraz 3007 cm^{-1} (RHC=CHR', H–C=). Na widmie epoksydowanego oleju (linia oznaczona „b" na rys. 4) pasma te nie są widoczne, co świadczy o wysokim stopniu epoksydacji. Po otwarciu pierścieni epoksydowych pojawia się szerokie, charakterystyczne dla drgań grupy –OH, intensywne pasmo z maksimum przy 3446 cm^{-1}. Obecność grup hydroksylowych potwierdzają również wykonane oznaczenia liczb hydroksylowych. W widmie poliolu nie obserwuje się pasma charakterystycznego dla drgań grupy epoksydowej, co świadczy o prawie całkowitym otwarciu pierścieni epoksydowych w wyniku działania na nie glikolem dietylenowym.

Na rysunku 5 zestawiono widma polioli o różnej wartości liczb hydroksylowych. Widać na nich, jak zmienia się intensywność poszczególnych pasm dla odpowiednich polioli. Dla poliolu 3 widoczne są pasma pochodzące od drgań charakterystycznych dla wiązań podwójnych C=C. Na widmie poliolu 2 pasma te są mniej intensywne, natomiast dla poliolu 1 w ogóle nie są widoczne.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



Rys. 5. Zestawienie widm IR poliolu 1, poliolu 2 oraz poliolu 3

Fig. 5. The IR spectra of poliol 1, poliol 2, poliol 3

Najintensywniejsze pasmo pochodzące od drgań grupy –OH stwierdzono dla poliolu 1, natomiast najmniej intensywne dla poliolu 3. Jest to zgodne z oczekiwaniami oraz z wartościami liczb hydroksylowych oznaczonych dla poszczególnych polioli.

4. Podsumowanie

W wyniku utleniania oleju palmowego, a następnie otwarcia pierścieni oksiranowych epoksydowanego oleju można otrzymać poliole o zróżnicowanej charakterystyce. Zawartość grup hydroksylowych w poliolu można kontrolować już na etapie utleniania, stosując odpowiednią ilość czynnika utleniającego. Przy otwarciu wszystkich pierścieni epoksydowych pod wpływem działania czynnika otwierającego można wytwarzać poliole o założonej wartości liczb hydroksylowych.

Zastosowanie ogrzewania mikrofalowego oraz wykorzystanie naturalnego surowca, jakim jest olej palmowy, powoduje, że przedstawiona metoda otrzymywania polioli jest bardziej ekonomiczna i ekologiczna w porównaniu z konwencjonalnymi metodami opartymi na surowcach pochodzenia petrochemicznego.

Przeprowadzone wstępne próby wykorzystania otrzymanych polioli do pianek poliuretanowych pozwalają przypuszczać, że znajdą one zastosowanie jako składniki pianek elastycznych.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Literatura

[1] Randall D., Lee S. (eds.), *The polyurethanes book*, Wiley Ltd., 2002.
[2] Oertel G., *Polyurethane Handbook*, 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Münich, Vienna, New York 1994.
[3] Dębski K., Magiera J., Pielichowski J., Polimery 46, 2001, 631.
[4] Austin A., *Global Overview of the PU Industry: Prospects & Possibilities*, UTECH 2006, 27–29 March 2006, Maastricht 2006.
[5] Wirpsza Z., *Poliuretany. Chemia, technologia, zastosowanie*, WNT, Warszawa 1991.
[6] Ionescu M., *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology Ltd., 2005.
[7] Hill K., *Fats and oils as oleochemical raw materials*, Pure Appl. Chem. 72(7), 2000, 1255.
[8] Petrović Z., *Polyurethanes from Vegetable Oils*, Polymer Reviews 48, 2008, 109.
[9] Zhang L., Jeon H., Malsam J., Herrington R., Macosko Ch., *Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams*, Polymer 48, 2007, 6656.
[10] Tanaka R., Hirose S., Hatakeyama H., *Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol*, Bioresource Technology 99, 2008, 3810.
[11] Prociak A., *Właściwości termoizolacyjne sztywnych pianek poliuretanowych syntezowanych przy udziale polioli roślinnych*, Polimery 53(3), 2008, 29.
[12] Pielichowski J., Prociak A., Czub P., *Sposób otrzymywania składnika poliolowego do syntezy sztywnych pianek poliuretanowych*, Zgłoszenie patentowe P-372402, 2005.
[13] Pielichowski J., Prociak A., Czub P., *Sposób otrzymywania składnika poliolowego do syntezy elastycznych poliuretanowych materiałów porowatych*, Zgłoszenie patentowe P-372612, 2005.
[14] Prociak A., Cellular Polymers 26, 2007, 381.
[15] Prociak A., *Properties of polyurethane foams modified with natural oil-based polyols*, Cellular Polymers 26(6), 2007, 381.
[16] Prociak A., *Rigid polyurethane foams modified with vegetable oil-based polyols*, *UTECH Europe 2006*, Maastricht 2006.
[17] Bogdał D., Prociak A., *Microwave-Enhanced Polymer Chemistry and Technology*, Blackwell Publishing Professional, 2007.
[18] Prociak A., *Pianki poliuretanowe modyfikowane poliolem z oleju rzepakowego*, Czasopismo Techniczne z. 6-M/2006, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 411.
[19] Abraham T., Carter J., Malsam, J., Zlatanic A., Patent WO 20071123637 A1.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ